

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке  
\_\_\_\_\_ Кружаев В.В.  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013

## ОТЧЕТ

### О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.1.1 Плана реализации мероприятий Программы развития УрФУ на  
2013 год

ПО ТЕМЕ:

**Интеркалированные слоистые соединения  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_{2-\delta}\text{S}_\delta$ : влияние  
интеркаляции и замещения на магнитные и магнитотранспортные  
свойства**  
(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения)  
№2.1.1.1/52

Зав.кафедрой

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Н.В.Баранов

Научный руководитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Н.В.Баранов

Исполнитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Е.М.Шерокалова

Екатеринбург 2013

# Реферат

## 1. ФИО автора (ов):

Шерокалова Елизавета Маратовна

Sherokalova Elizaveta Maratovna (на английском языке)

## 2. Аннотация

С использованием усовершенствованного метода ампульного синтеза получены соединения  $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  с высоким содержанием железа  $0.5 \leq x \leq 1$  ( $\delta=0.2$ ). Для изучения влияния магнитного поля, а также замещения по подрешетке халькогена на формирование магнитного упорядочения в соединениях  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  ( $\delta=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) был произведен нейтрон-дифракционный эксперимент совместно с измерениями намагниченности и теплоемкости. Показано, что для соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  при охлаждении ниже температуры Нееля  $T_N = 135$  К реализуется несоизмеримая антиферромагнитная (АФМ) структура с волновым вектором  $k = (0.26 \ 0 \ 0.23)$ , которая при охлаждении до 110 К испытывает «lock-in» переход в соизмеримую магнитную структуру с волновым вектором  $k = (0.25 \ 0 \ 0.25)$ . Обнаружено, что приложение внешнего магнитного поля индуцирует АФМ-ФМ метамгнитный переход в метастабильное магнитное состояние. В отличие от  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ , составы  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  с концентрацией Se  $\delta > 0.5$ , имеют антиферромагнитную структуру с удвоенной магнитной ячейкой вдоль кристаллографических направлений  $a$  и  $c$  моноклинной кристаллической решетки (пространственная группа  $I2/m$ ). Формирование антиферромагнитного упорядочения в соединениях  $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  сопровождается анизотропными деформациями кристаллической решетки.

*По материалам, представленным в отчете, подготовлена публикация «Effect of S-Se substitution and magnetic field on magnetic order in  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$  layered compounds» и направлена для рассмотрения возможности публикации в журнал Physical Review B.*

## Abstract

Using a modified ampoule synthesis method,  $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  ( $0.5 \leq x \leq 1$  ( $\delta=0.2$ )) compounds are synthesized. Powder neutron diffraction together with the magnetization and specific heat measurements have been employed to study the formation of the magnetic ordering in the intercalated  $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  compounds with S-Se substitution and the influence of the magnetic field. The  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  compound exhibit the incommensurate spin wave structure with the propagation

vector  $k = (0.26 \ 0 \ 0.23)$  just below the Neel temperature at  $T_N = 135$  K. This magnetic structure “locks-in” to the commensurate one with the propagation vector  $k = (0.25 \ 0 \ 0.25)$  on cooling below  $T = 110$  K. The application of a magnetic field leads to the antiferromagnetic - ferromagnetic phase transition. Unlike  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  the compounds  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  with the Se concentrations  $\delta > 0.5$  are observed to exhibit an antiferromagnetic structure with the doubled magnetic unit cell along  $a$  and  $c$  crystallographic directions of the monoclinic unit cell ( $I2/m$  space group). The appearance of the antiferromagnetic order with decreased temperature in  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  is found to be accompanied by anisotropic deformations of the crystal structure.

### **3. Ключевые слова:**

Дихалькогениды переходных металлов, слоистые структуры, интеркаляция, низкоразмерные соединения, фазовый анализ, кристаллическая структура, магнитная структура, магнитный момент, магнитосопротивление.

### **Keywords:**

Transition metals dichalcogenides, layered structures, intercalation, low-dimensional structures, phase analysis, crystal structure, magnetic structure, magnetic moment, magnetoresistance.

### **4. Тема отчета (на русском и английском языках):**

Интеркалированные слоистые соединения  $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$ : влияние интеркаляции и замещения на магнитные и магнитотранспортные свойства.

Intercalated layered Compounds  $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$ : Influence of the intercalation and Substitution on magnetic and magnetoresistive properties.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	7
1. ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ S-Se НА МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В СОЕДИНЕНИЯХ $Fe_{0.5}TiS_{2-\delta}Se_{\delta}$ ( $\delta=1.5, 1, 0.5, 0$ ) .....	8
1.1. Магнитная структура соединения $Fe_{0.5}TiSe_2$ .....	8
1.2. Кристаллографические параметры соединений $Fe_{0.5}TiS_{2-\delta}Se_{\delta}$ ( $\delta=1.5, 1, 0.5, 0$ ) .....	9
1.3. Магнитная восприимчивость и теплоемкость $Fe_{0.5}TiS_2$ .....	10
1.4. Магнитная структура соединения $Fe_{0.5}TiS_2$ .....	11
1.5. Магнитная структура соединений $Fe_{0.5}TiS_{2-\delta}Se_{\delta}$ .....	15
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	18
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	19

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительный интерес представляет исследование материалов со слоистой структурой. Одним из характерных представителей слоистых соединений являются дихалькогениды переходных металлов, которые интересны разнообразием физических свойств: переходами металл-полупроводник, в сверхпроводящее состояние, в состояния с волной зарядовой плотности, магнитными фазовыми переходами [1, 2].

Квазидвумерность кристаллической структуры в слоистых соединениях объясняется различием в характере химической связи между структурными элементами. Для дихалькогенидов титана  $\text{TiX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), имеющих гексагональную кристаллическую решётку, характерна сильная анизотропия химической связи. Вдоль гексагональной оси блоки халькоген-титан-халькоген оказываются связанными относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса и разделены между собой значительными промежутками, существенно превышающими межатомные расстояния внутри блоков. При этом сам блок  $\text{TiX}_2$  состоит из трёх атомных слоев  $X\text{-Ti-X}$ , внутри которых атомы связаны преимущественно ковалентными связями. Наличие промежутков и слабая связь между блоками делает возможным внедрение (интеркаляцию) в эти промежутки атомов другого сорта, например атомов  $3d$  - переходных металлов, что значительно увеличивает разнообразие физических свойств таких систем.

Исследованию влияния интеркаляции дихалькогенидов титана щелочными и переходными металлами посвящено значительное количество работ. В случае интеркаляции переходными металлами в зависимости от концентрации примесных атомов наблюдается широкий спектр магнитных состояний от спинового и кластерного стекла до антиферромагнетизма и ферромагнетизма [3, 4]. Главное отличие таких магнитных структур с чередующимися магнитными и немагнитными слоями от искусственно созданных многослойных соединений состоит в том, что толщина слоёв может быть сравнима с межатомным расстоянием. Это означает, что двумерность таких соединений может быть реализована практически в максимальной степени.

Интенсивные исследования подобных систем показали, что концентрация интеркаланта ( $M$ ) является одним из ключевых факторов, определяющих магнитное состояние соединений  $M_x\text{TiX}_2$  [5-7]. Например, исследование свойств соединений  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  при помощи магнитных измерений в широком концентрационном интервале показало, что в области  $0 \leq x \leq 0.2$  реализуется магнитное состояние типа «спинового стекла», в интервале  $0.2 \leq x \leq 0.4$  магнитное состояние типа «кластерного стекла» [8, 9]. Для концентрационного интервала  $0.4 \leq x \leq 1$  было высказано несколько противоречивых предположений о вероятном

возникновении ферромагнитного упорядочения ниже температуры Кюри [8, 9], антиферромагнитном упорядочении ниже температуры Нееля [10] либо сложного магнитного состояния с сосуществованием дальнего АФМ порядка и ферромагнитных кластеров [11]. Данные по нейтронографическим экспериментам для прямого подтверждения магнитного состояния системы  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  при  $x \geq 0.5$  в литературе отсутствуют. В системе  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  в диапазоне концентраций  $0 < x \leq 0.22$  по данным работ [12, 13] наблюдалось спинстекольное состояние системы, при  $0.23 \leq x \leq 0.26$  кластерное и антиферромагнитное взаимодействие в диапазоне концентраций  $0.28 \leq x \leq 0.5$ . Показано, что соединение  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  обладает наклонной антиферромагнитной структурой ниже температуры Нееля  $T_N = 135$  К. Существование такой структуры, как и наличие анизотропных магнитострикционных деформаций при  $T < T_N$  объясняется сильным влиянием кристаллического поля и спин-орбитальным взаимодействием. [14].

Представляемая научно-исследовательская работа посвящена изучению влияния магнитного поля, а также влияния замещения по подрешетке халькогена на магнитное упорядочение в соединениях  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  ( $\delta=1.5, 1, 0.5, 0$ ).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

**Синтез** поликристаллических образцов  $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  ( $0.5 \leq x \leq 1$ ,  $\delta=0.2$ ) проводился методом твердофазного ампульного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 800°C.

**Аттестация** образцов осуществлялась на основе рентгеновских дифрактограмм, полученных на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (с использованием зеркала Гёбеля для монохроматизации пучка, щелей Соллера для ограничения расхождения пучка, излучение  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ , напряжение на аноде  $U = 40 \text{ kV}$ , анодный ток  $I = 40 \text{ mA}$ ). Запись дифракционных картин при разной температуре проводили в интервале углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$  ( шаг  $\Delta 2\theta = 0.03$ ;  $0.05^\circ$ , сканирование в точке составляло 5 секунд).

Нейтронографические исследования соединений  $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  проводились на DMC и HRPT дифрактометрах (the Spallation Source SINQ, Швейцария) на длине волны нейтронов 3.8 Å и 1.215 Å, соответственно. Нейтронограммы были получены в угловом интервале  $2\theta = (4-85)$  градусов при температурах от 2 К до 300 К. Для соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  нейтронографические измерения проводились в магнитных полях до 28 kOe, при этом прессованный образец имел форму цилиндра.

Уточнение кристаллических и магнитных структур проводили методом полнопрофильного анализа с использованием программы *FullProf*.

**Температурные зависимости электрического сопротивления, а также магнитосопротивления** получены стандартным 4-х контактным способом на постоянном токе в диапазоне температур 3.5 – 350 К на кафедре конденсированного состояния на установке с использованием автономного криостата замкнутого цикла CryoFree204 в интервале температур 6-300К, и на установке DMS-1000, в интервале температур 3.5 - 300 К.

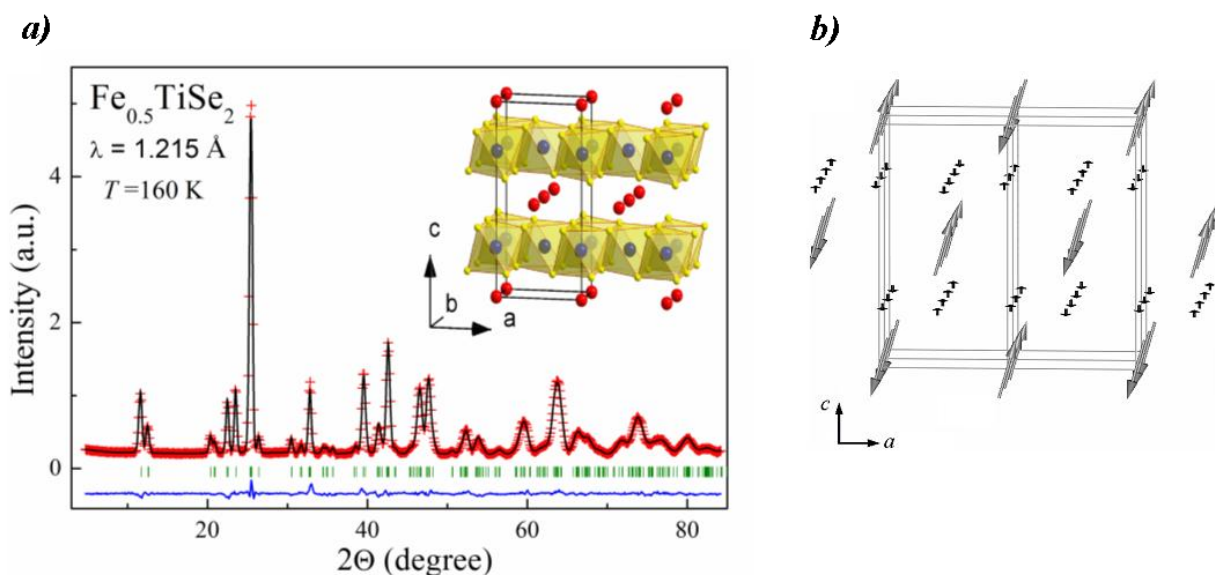
Измерения **магнитной восприимчивости и намагниченности** образцов осуществлялись с помощью СКВИД-магнетометра MPMS фирмы Quantum Design в температурном интервале 2–350 К и диапазоне полей до 50 кЭ в отделе магнитных измерений ИФМ УрО РАН, а также с помощью СКВИД -магнетометра MPMS-XL-7AC фирмы Quantum Design в интервале температур от 2 К до 700 К в магнитных полях с индукцией до 7 Тл в УрФУ.

Измерения **теплоемкости** соединений проводились на низкотемпературном адиабатическом калориметре Quantum Design PPMS.

# 1. ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ S-Se НА МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_{\delta}$ ( $\delta=1.5, 1, 0.5, 0$ )

## 1.1. Магнитная структура соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$

Из предыдущих исследований кристаллической структуры и характера упорядочения магнитных моментов интеркалированных атомов Fe в соединении  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  [14] было показано, что кристаллическая структура может быть описана в моноклинной сингонии (пр. группа  $I12/m1$   $Z = 4$ ) с параметрами  $a=a_0\sqrt{3}$ ,  $b=a_0$ ,  $c=2c_0$  (где  $a_0$  и  $c_0$  параметры гексагональной ячейки). Полученные при комнатной температуре параметры кристаллической структуры:  $a = 6.2737(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.5947(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.9531(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 89.659(7)^\circ$  (рис.1 (a)). Магнитные моменты атомов Fe располагаются в  $ac$ -плоскости, ориентированы не строго перпендикулярно к плоскости слоев, а расположены под углом  $\varphi \approx 74.4 \pm 0.5^\circ$ . (рис.1 (b)).



**Рис. 1 (a)** – Нейтронограмма порошкового образца  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ , полученная при  $T = 160 \text{ K}$  (парамагнитная область). Цветные точки - экспериментальные значения интенсивности, линия – расчетный спектр, внизу – разностная кривая между ними. Ряд вертикальных отметок указывает на позиции ядерных брэгговских рефлексов. **(b)** – Магнитная структура соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ , рассчитанная из нейтронограммы, полученной при  $T = 2 \text{ K}$ . Схема расположения магнитных моментов в соединении  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ . Атомы селена не показаны.

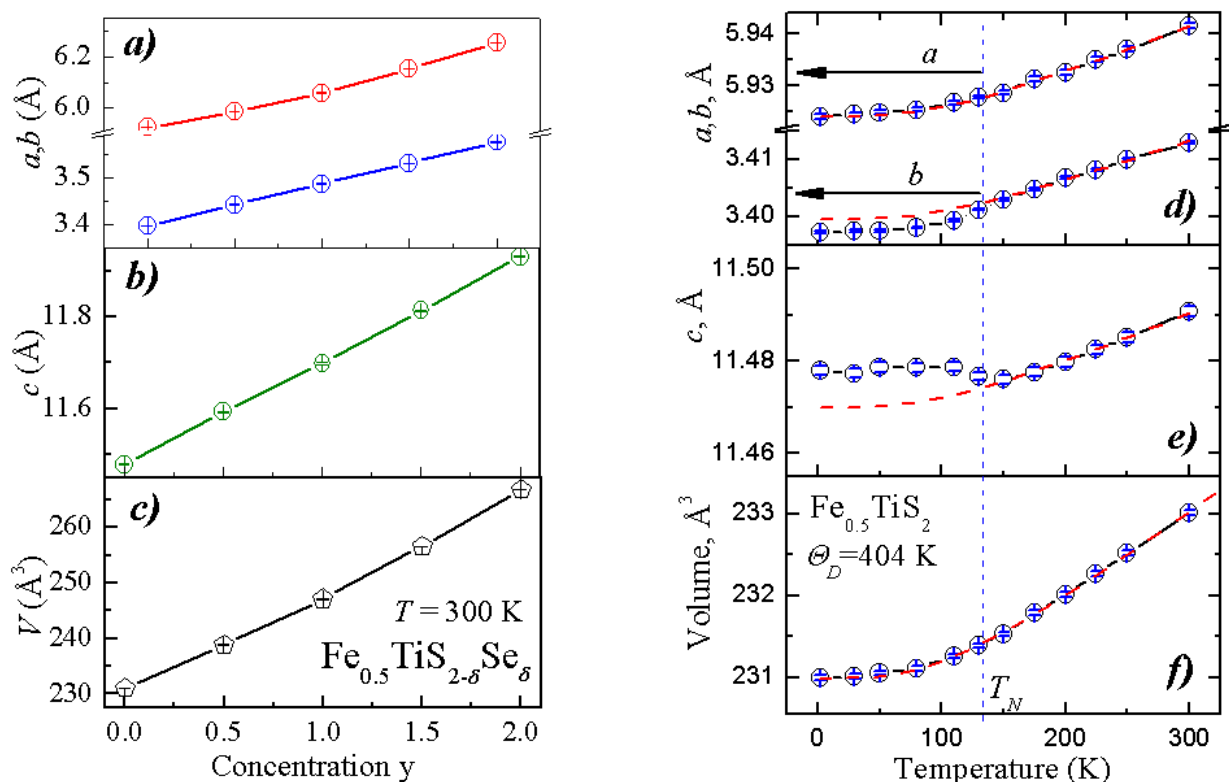
Ниже температуры Нееля наблюдается явное отклонение зависимостей  $a(T)$ ,  $b(T)$  и  $c(T)$  от поведения параметров решетки гипотетического парамагнитного соединения, рассчитанного по теории Грюнаизена-Дебая при значении температуры Дебая  $\Theta_D = 270 \text{ K}$  [14].



## 1.2. Кристаллографические параметры соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_{\delta}$ ( $\delta=1.5, 1, 0.5, 0$ )

Рентгеноструктурный анализ порошковых образцов  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_{\delta}$  ( $\delta=1.5, 1, 0.5, 0$ ) показал, что все соединения обладают моноклинной структурой, описываемой пространственной группой  $I2/m$ . Установлено, что параметры элементарной ячейки при комнатной температуре связаны с параметрами гексагональной ячейки исходной структуры типа NiAs как  $a = a_0\sqrt{3}$ ,  $b = a_0$ ,  $c = 2c_0$ . В такой структуре атомы железа образуют одномерные цепочки, расстояние между которыми составляет  $a_0\sqrt{3}$ , а межатомное расстояние внутри каждой цепочки  $a_0$ .

Как и ожидалось, концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_{\delta}$  (рис. 2 (a), (b) и (c)) оказались линейными, что характерно для однородных твердых растворов. Монотонный рост параметров решетки и увеличение объема элементарной ячейки с ростом концентрации селена обусловлены большим радиусом иона  $\text{Se}^{2-}$  ( $r = 1.840 \text{ \AA}$ ) по сравнению с  $\text{S}^{2-}$  ( $r = 1.700 \text{ \AA}$ ).

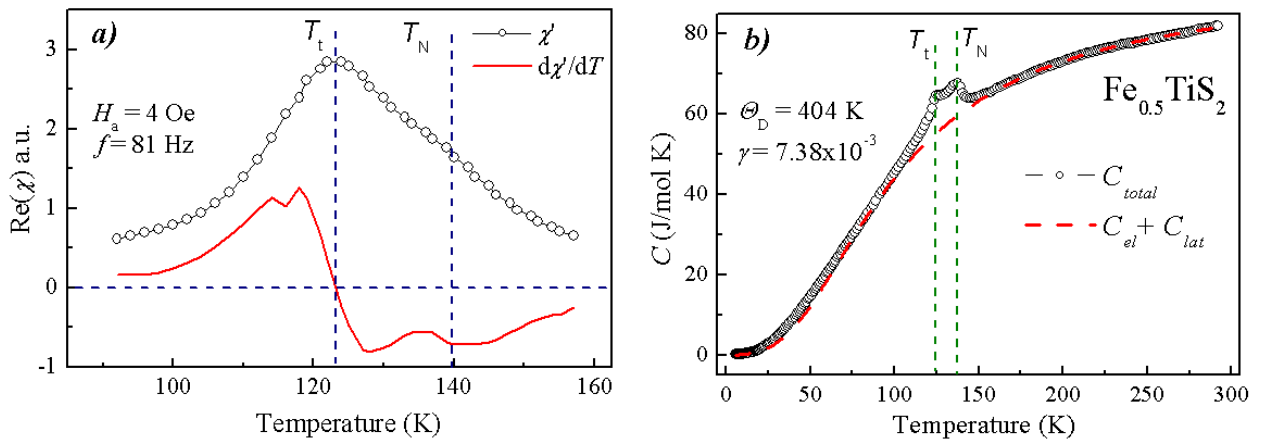


**Рис. 2** (a), (b), (c) – Концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_{\delta}$ . (d), (e), (f) – Температурные зависимости параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ . Пунктирные линии – фононный вклад по модели Грюнайзена-Дебая.

Температурные зависимости параметров для соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  представлены на рисунке 2 (d), (e) и (f) и подразумевают сжатие решетки при охлаждении. Ниже температуры Неля  $T_N \approx 140$  К на зависимостях  $b(T)$  и  $c(T)$  наблюдается отклонение функции от теоретических кривых, вычисленных по модели Грюнайзена-Дебая с  $\theta_D = 404$  К. Следует отметить, что деформации решетки вдоль разных направлений при  $T < T_N$  носят различный характер, т.е. являются анизотропными. Параметр  $c$  не только не уменьшается с понижением температуры ниже  $T_N$ , но даже демонстрирует небольшой рост (рис. 2 (e)). Обратная ситуация наблюдается вдоль оси  $b$  (рис. 2 (d)). В отличие от параметров решетки, на температурной зависимости объема  $V(T)$  отсутствуют заметные отклонения от ожидаемого по теории поведения фононного вклада в изменение объема, что указывает на сугубо анизотропный характер спонтанных магнитострикционных деформаций (рис. 2 (f)). Подобные деформации наблюдались и в соединении  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  [14] и объяснялись в рамках одноионной модели наличием спин-орбитального взаимодействия и влиянием кристаллического поля.

### 1.3. Магнитная восприимчивость и теплоемкость $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$

На рисунке 3 (a) и (b) представлены температурные зависимости реальной части  $ac$ -восприимчивости и теплоемкости для соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ . Как можно заметить, обе зависимости имеют две аномалии при  $T_t \sim 125$  К и  $T_N \approx 140$  К. Высокотемпературная аномалия  $T_N \approx 140$  К, очевидно, связана с температурой Неля, что хорошо согласуется с результатами измерений магнитной восприимчивости, представленных в работе [15]. Низкотемпературная аномалия при  $T_t \sim 125$  К не наблюдалась при измерениях  $dc$ -восприимчивости и не обсуждалась в литературе.



**Рис. 3** – Температурные зависимости реальной части  $ac$ -восприимчивости (a) и теплоемкости (b) для соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ .

Полная теплоемкость соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  может быть описана как сумма электронного решеточного и магнитного вкладов:

$$C_{total} = C_{el} + C_{lat} + C_{mag} \quad (1)$$

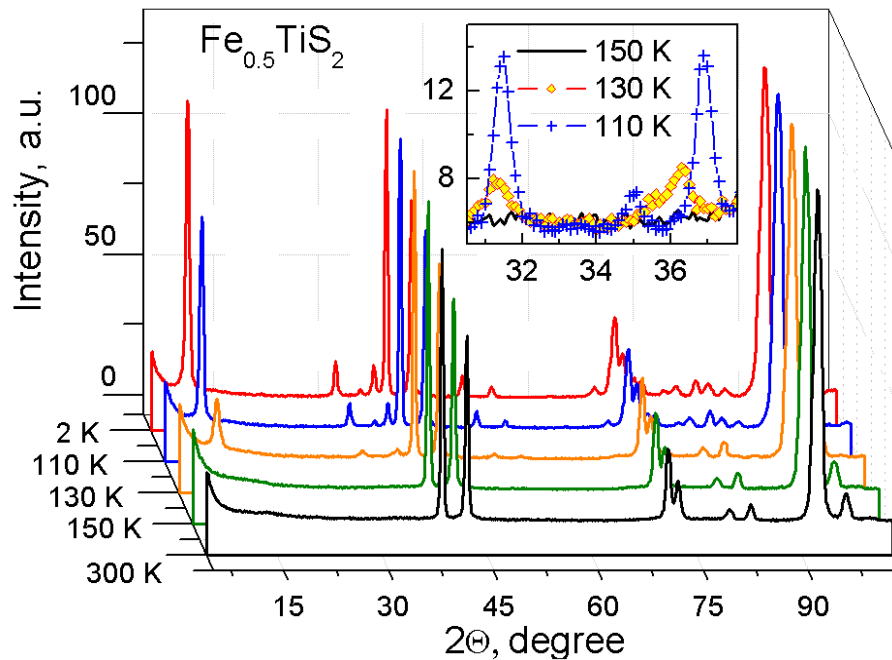
Если предположить, что магнитный вклад является несущественным в парамагнитной области значительно выше температуры Нееля ( $T > 170$  K), то можно вычислить немагнитный вклад, используя приближение Дебая:

$$C_{nonmag} = C_{el} + C_{lat} = \gamma T + 9NR \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2)$$

В результате подгонки зависимости  $C(T)$  с помощью формулы (2) удалось вычислить два переменных параметра  $\gamma = 7.4$  mJ и  $\theta_D = 404$  K.

#### 1.4. Магнитная структура соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$

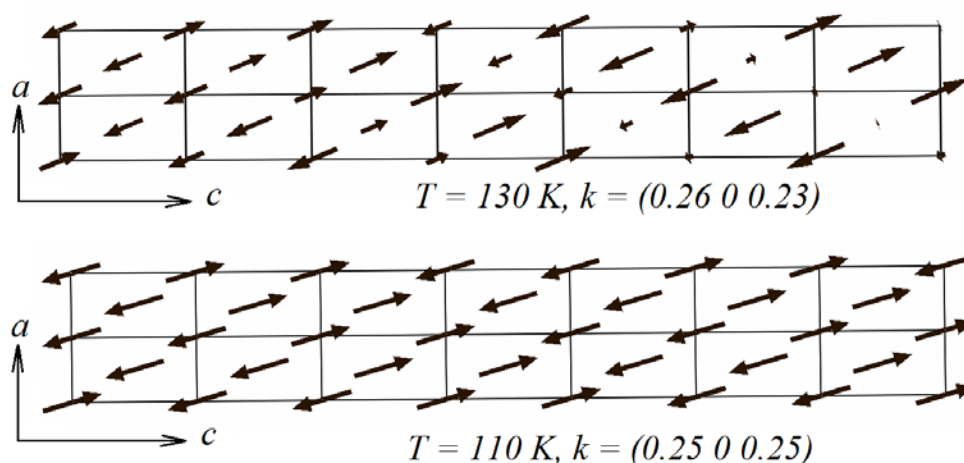
Нейтрон-дифракционный эксперимент для соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  в нулевом магнитном поле показали, что при охлаждении ниже температуры Нееля  $T_N = 140$  K на нейтронограммах в области малых углов появляются дополнительные пики от магнитного рассеяния нейтронов, запрещенные в рамках симметрии пространственной группы  $I2/m$  (рис. 4).



**Рис. 4** – Нейтронограммы порошкового образца  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ , полученные при различных температурах.

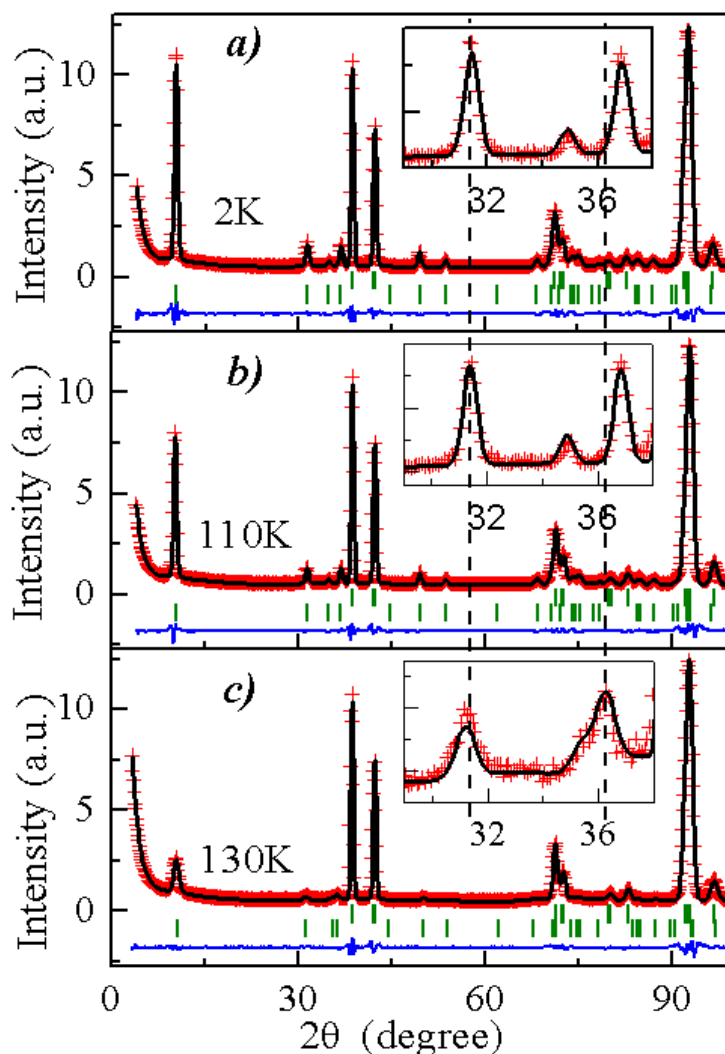
Данный факт, согласуется с результатами измерений магнитных и электротранспортных свойств [15]. Было установлено, что магнитные пики, наблюдаемые при температуре  $T = 130$  К могут быть описаны несоизмеримым волновым вектором магнитной структуры  $k = (\mu \ 0 \ \nu)$ , где  $\mu = 0.26$  и  $\nu = 0.23$ . Значения  $\mu$  и  $\nu$  эволюционируют при охлаждении по направлению к соизмеримой магнитной структуре и принимают значения  $\mu = \nu = 0.25$  при температуре  $T = 110$  К (вставка на рисунке 1). Наблюдаемый магнитный фазовый переход «locked-in» типа исключает возможность реализации ферромагнитной структуры, предположенной в работах [8, 9].

Для того чтобы найти вероятные конфигурации магнитной структуры совместимые с симметрией кристаллической структуры соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ , нами был проведен симметричный анализ в рамках теории неприводимых представлений [16]. В рамках концепции одного неприводимого представления Ландау было установлено, что существуют две вероятные конфигурации магнитной структуры: (i) магнитная структура типа «поперечной спиновой волны» SDW с моментами направленными вдоль кристаллографической оси  $b$ , (ii) магнитная структура типа «поперечной спиновой волны» SDW с моментами, лежащими в кристаллографической плоскости  $ac$ , являющейся плоскостью зеркального отражения для атомов Fe в викофской позиции  $2a$ . Проверка обеих моделей в рамках анализа нейтронограмм по методу Ритвельда показала, что наилучшую сходимость между экспериментальным и расчетным профилями во всем интервале температур  $T < T_N$  имеет модель спиновой волны, лежащая в плоскости  $ac$  (рис. 5).



**Рис. 5** – Схематическая визуализация рассчитанных магнитных структур для соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  с несоизмеримым волновым вектором  $k = (0.26 \ 0 \ 0.23)$  при  $T=130$  K и соизмеримым волновым вектором  $k = (0.25 \ 0 \ 0.25)$  при  $T=110$  K.

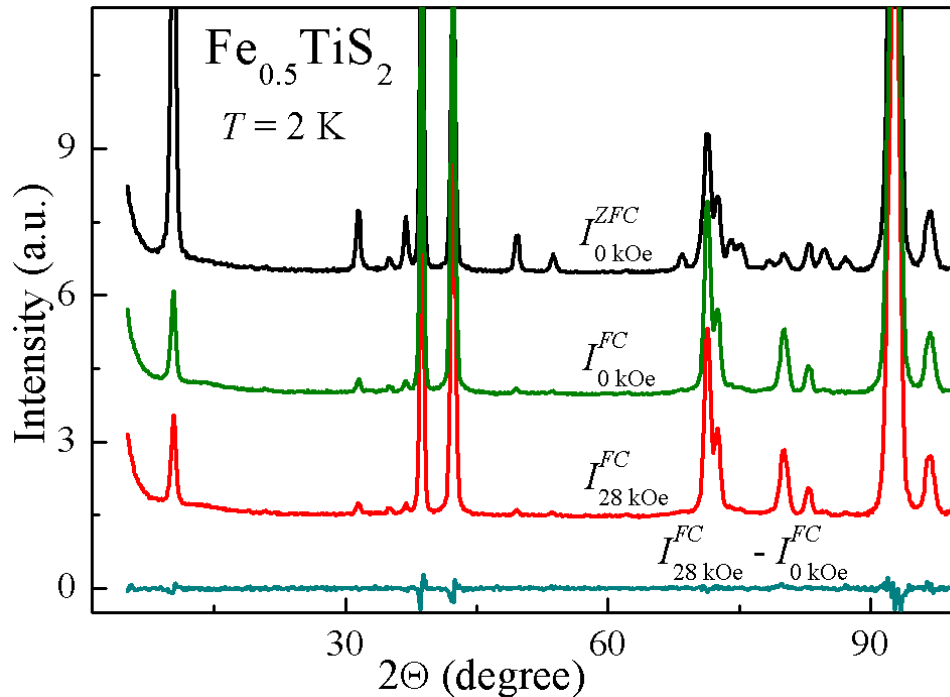
На рисунке 6 (a), (b) и (c) для примера представлены обработанные нейтронограммы  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ , полученные при  $T = 2$  К, 110 и 130 К.



**Рис. 6** – Нейтронограммы порошкового образца  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ , полученные при  $T = 2$  К (a), 110 К (b) и 130 К (c). Красные точки - экспериментальные значения интенсивности, линия – расчетный спектр, внизу – разностная кривая между ними. Верхний ряд вертикальных отметок указывает на позиции ядерных брэгговских рефлексов, нижний ряд – на позиции магнитных рефлексов ( $\chi^2 = 10.2$ ,  $R_{wp} = 10.2\%$ ).

Для исследования влияние внешнего магнитного поля на низкотемпературное магнитное состояние соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  образец был охлажден во внешнем магнитном поле от комнатной температуры до температуры  $T = 2$  К, после чего была измерена нейтронограмма #1. Затем после выключения внешнего магнитного поля была измерена нейтронограмма #2. Обе полученные нейтронограммы ( $I_{28kOe}^{FC}, I_{0kOe}^{FC}$ ), разностная кривая между ними ( $I_{28kOe}^{FC} - I_{0kOe}^{FC}$ ), а также нейтронограмма, измеренная при  $T = 2$  К после

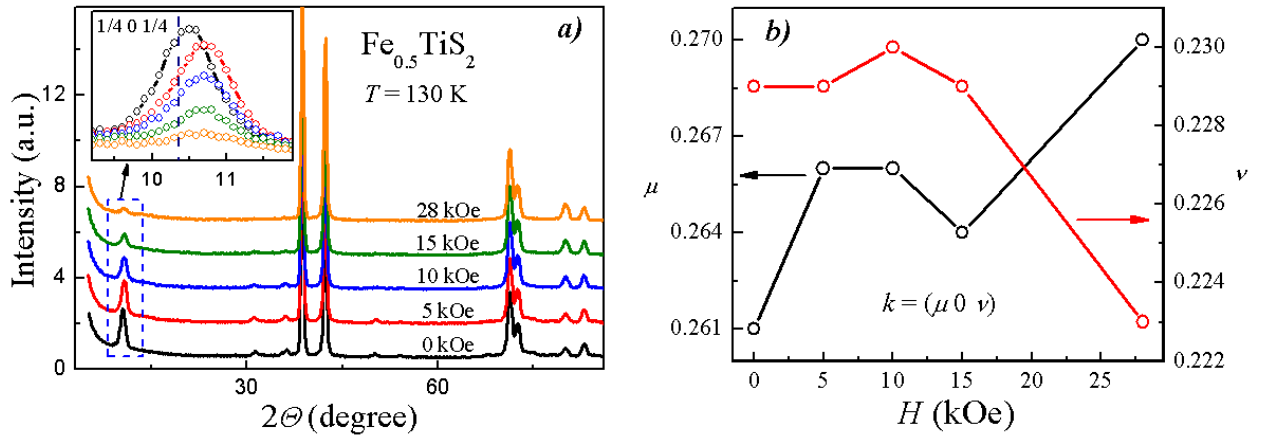
охлаждения в нулевом поле ( $I_{0\text{kOe}}^{ZFC}$ ) показаны на рисунке 7.



**Рис. 7** – Нейтронограммы порошкового образца  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ , полученные при  $T = 2\text{ K}$  в режимах FC и ZFC, а также разностная кривая между ними.

Из рисунка видно, что внешнее магнитное поле частично подавляет антиферромагнитные пики и увеличивает интенсивность структурных брэгговских рефлексов вследствие ферромагнитного вклада. Более того, из разностной кривой видно, что выключение внешнего магнитного поля не оказывает существенного влияния на вид нейтронограммы, что говорит о сохранении индуцированного полем метастабильного магнитного состояния, что прекрасно согласуется с недавно опубликованными результатами измерений магнитосопротивления [15].

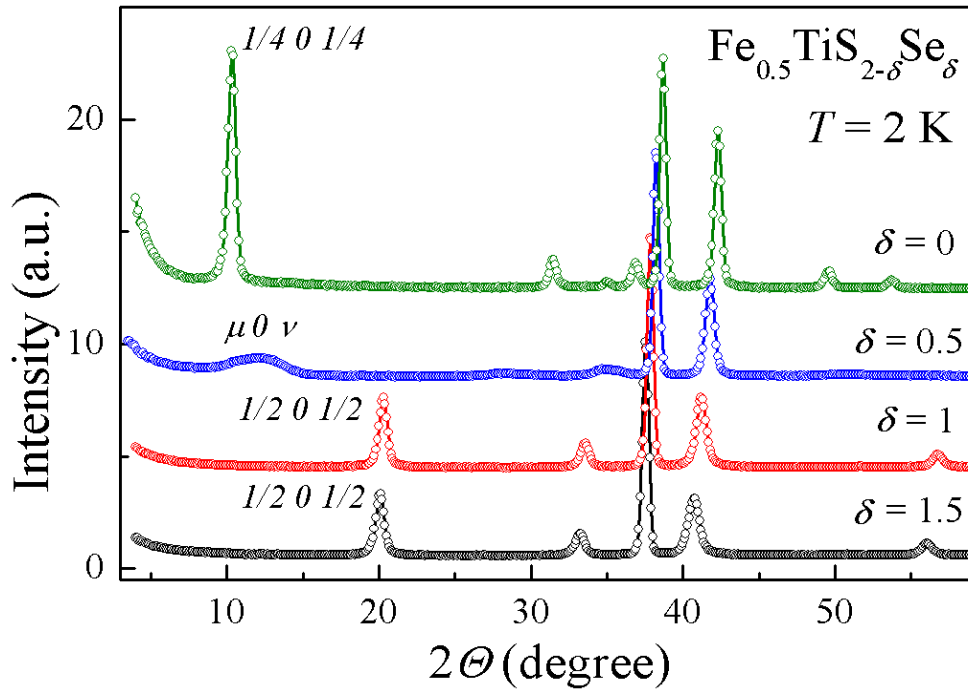
Дополнительное наблюдение индуцированного внешним магнитным полем АФМ-ФМ метамгнитного перехода было сделано для высокотемпературной магнитной фазы при  $T = 130\text{ K}$ . На рисунке 8 представлены нейтронограммы, измеренные на порошковом образце  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  при температуре  $T = 130\text{ K}$  в полях до 28 kOe. Из рисунка видно, что внешнее магнитное поле подавляет антиферромагнитные сателлиты и смещает их угловые положения таким образом, что отклонение волнового вектора магнитной структуры  $k = (\mu\ 0\ \nu)$  от соизмеримого значения  $k = (0.25\ 0\ 0.25)$  увеличивается. Подобное поведение, вероятно, связано с усилением конкуренции ФМ и АФМ обменов в магнитной подсистеме  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  при приложении внешнего магнитного поля.



**Рис. 8** – Нейтронограммы порошкового образца  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ , полученные при температуре  $T = 130 \text{ K}$  в полях до 28 kOe (a) и полевая зависимость волнового вектора  $k = (\mu \ 0 \ \nu)$  (b).

### 1.5. Магнитная структура соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$

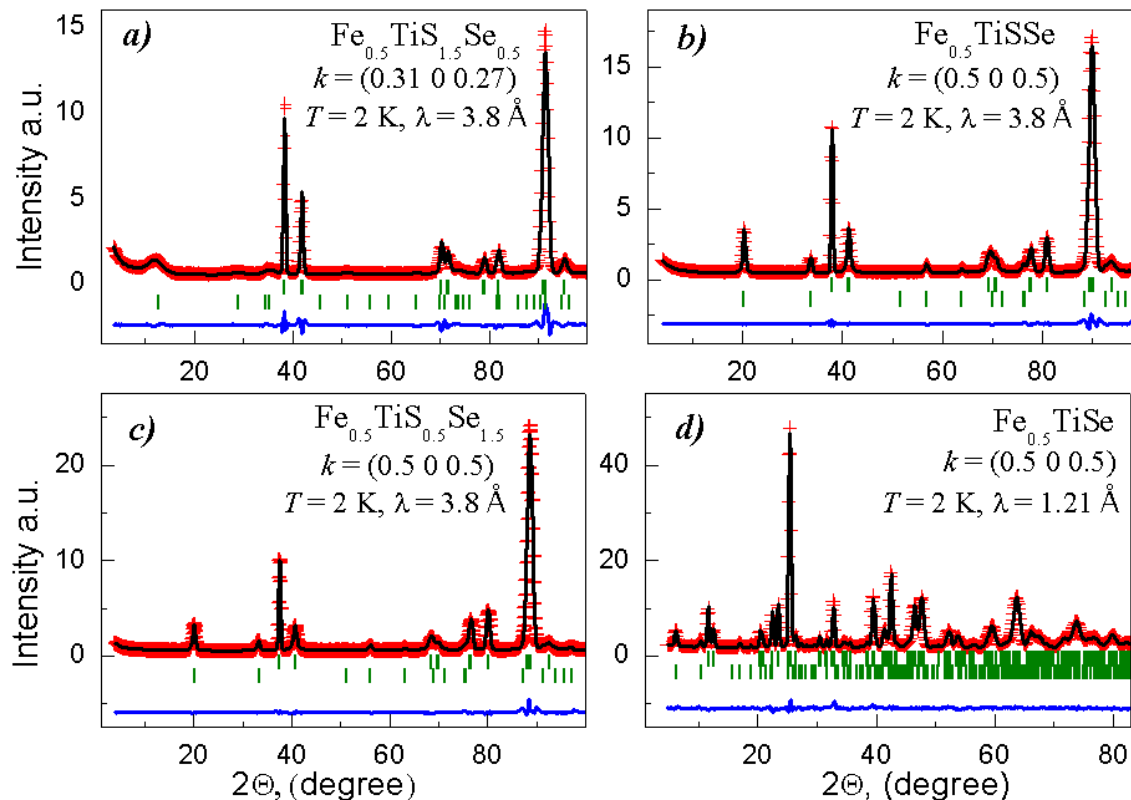
Нейтронограммы, полученные при  $T = 2 \text{ K}$  для соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  с  $\delta = 1.5, 1, 0.5, 0$  представлены на рисунке 9.



**Рис. 9** – Нейтронограммы порошковых образцов  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  ( $\delta = 1.5, 1, 0.5, 0$ ), полученные при температуре  $T = 2 \text{ K}$ .

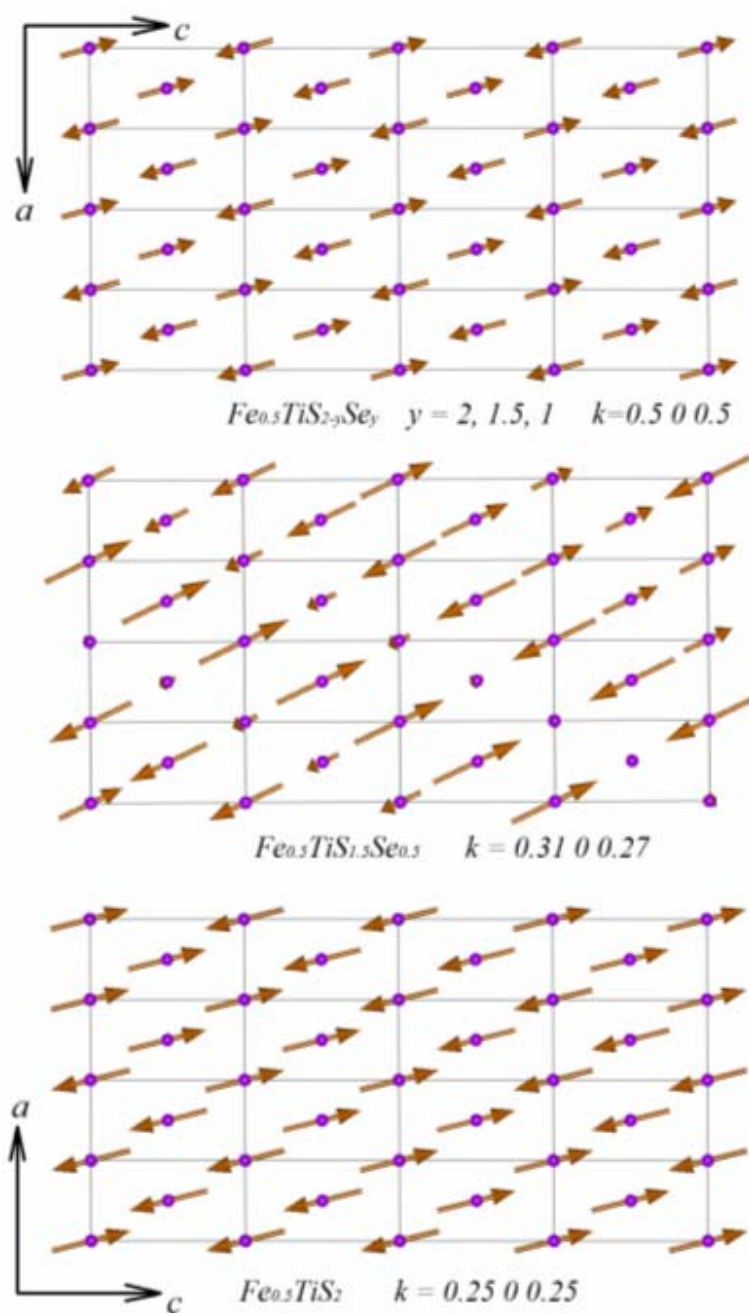
Замена серы селеном до концентрации  $\delta = 0.5$  подавляет магнитные рефлексы, описываемые волновым вектором  $k$  ( $0.25 \ 0 \ 0.25$ ) и диффузный максимум. Такое поведение может быть связано с подавлением дальнедействующего антиферромагнитного порядка и формированием

антиферромагнитно упорядоченных кластеров, которые сохраняются вплоть до низкой температуры  $T = 2$  К. Волновой вектор короткодействующего антиферромагнитного упорядочения при  $T = 2$  К для соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$  был примерно оценен как несоизмеримый  $k = (0.31 \ 0 \ 0.27)$ . Увеличение содержания Se до  $\delta = 1$  приводит к восстановлению дальнодействующего антиферромагнитного порядка с соизмеримым волновым  $k = (1/2 \ 0 \ 1/2)$ . Дальнейшее повышение концентрации Se (до  $\delta = 1.5, 2$ ) уже не затрагивает магнитную структуру. Обработка нейтронограмм методом полнопрофильного анализа, полученных при низкой температуре  $T = 2$  для соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_{\delta}$  с  $\delta = 1.5, 1, 0.5$  показала, что лучшая сходимость результатов расчета наблюдается, когда магнитные моменты лежат в кристаллографической плоскости  $ac$ . Результаты расчетов для соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_{\delta}$  с  $\delta = 2, 1.5, 1, 0.5$  представлены на рисунке 10 (a), (b), (c) и (d). Схематическая визуализация рассчитанных магнитных структур  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_{\delta}$  с  $\delta = 1, 0.5, 0$  представлена на рисунке 11.



**Рис. 10** – Нейтронограммы порошковых образцов  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_{\delta}$ , полученные при  $T = 2$  К. Красные точки - экспериментальные значения интенсивности, линия – расчетный спектр, внизу – разностная кривая между ними. Верхний ряд вертикальных отметок указывает на позиции ядерных брэгговских рефлексов, нижний ряд – на позиции магнитных рефлексов.





**Рис. 11** – Схематическая визуализация рассчитанных магнитных структур для соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-\delta}Se_{\delta}$ ,

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в представленной научно-исследовательской работе с помощью метода порошковой дифракции нейтронов и рентгеновских лучей, а также измерений  $ac$ -восприимчивости и теплоемкости была детально изучена кристаллическая структура и магнитная фазовая диаграмма соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  с  $\delta = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$ . Установлено, что все исследованные соединения обладают моноклинной структурой, описываемой пространственной группой  $I2/m$ . Параметры элементарной ячейки при комнатной температуре связаны с параметрами гексагональной ячейки исходной структуры как  $a = a_0\sqrt{3}$ ,  $b = a_0$ ,  $c = 2c_0$ . Замещение серы селеном приводит к монотонному росту параметров кристаллической решетки, обусловленному большим радиусом иона  $\text{Se}^{2-}$  по сравнению с  $\text{S}^{2-}$ . Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  ниже температуры Нееля  $T_N \approx 140$  К не описываются выражением Грюнайзена-Дебая. Подобные деформации могут быть объяснены в рамках одноионной модели наличием спин-орбитального взаимодействия и влиянием кристаллического поля.

При охлаждении ниже температуры Нееля  $T_N = 140$  К в соединении  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  реализуется несоизмеримая АФМ структура, испытывающая «lock-in» магнитный фазовый переход в соизмеримую АФМ структуру при дальнейшем охлаждении до 110 К. Для низкотемпературной соизмеримой магнитной фазы приложение внешнего поля индуцирует АФМ-ФМ метамагнитный переход в метастабильное магнитное состояние. Для высокотемпературной несоизмеримой магнитной фазы приложение внешнего поля приводит к усилению конкуренции ФМ и АФМ обменов в магнитной подсистеме  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  с одной стороны и реализации АФМ-ФМ метамагнитного перехода с другой стороны.

Нейтрон-дифракционный эксперимент для соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-\delta}\text{Se}_\delta$  с  $\delta = 0.5, 1, 1.5, 2$  подтвердил наличие антиферромагнитного упорядочения ниже  $T_N$  в этих соединениях. Замена серы селеном приводит к магнитному фазовому переходу от антиферромагнитной учетверенной магнитной ячейки ( $k = \frac{1}{4} \ 0 \ \frac{1}{4}$ ) к удвоенной ( $k = \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}$ ) вдоль кристаллографических направлений  $a$  и  $c$  через короткий диапазон существования несоизмеримой магнитной ячейки ( $k = 0.31 \ 0 \ 0.27$ ).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. P. C. Klipstein, R.H. Frind, J. Phys. C: Solid State Phys., 1984, 17, 2713.
2. J. A. Wilson, Phys. Status Solid B, 1978, 86, 11.
3. H. Negishi, Y.Hara, M. Sasaki and M. Inoue, J. Phys. Chem. Solids, 1999, Vol 57, No 6-8, pp 1097.
4. YanruiGuo, HuiyuYan, GuoyingGao, QinggongSong, Physica B, 2009, 405, 277–280.
5. E. Morosan, H. W. Zandbergen, B. S. Dennis, Nature Physics, 2006, 2, 544.
6. G. Calvarin, J.R. Gavarri, M.A. Buhannic, P Colombet, M. Danot, Revue Phys. Appl., 1987, 22, 1131.
7. N.V. Baranov, A.N. Titov, V.I. Maksimov, N.V. Toporova, A. Daoud-Aladine, A. Podlesnyak, J. Physics: Condens. Matter, 2005, 17, 5255.
8. H. Negishi, A. Shoube, H. Tahakashi, Y. Ueda, M. Sasaki, M. Inoue. J. MMM., 1987, 67, 179.
9. T. Satoh, Y. Tazuke, T. Miyadai and K. Hoshi, J. Phys. Soc. Japan, 1988, 57, 1743.
10. S. Muranaka, J. Phys. Soc. Japan, 1973, 35, 616.
11. B. L. Morris, V. Johnson, R. H. Plovnick and A. Wold, J. Appl. Phys., 1969, 40, 1299.
12. Y. Tazuke, T. Takeyama. Magnetic properties of 3d-transition element intercalated compounds  $M_xTiSe_2$ . // J. Phys. Soc. Jpn. 1997. Vol.66, N.3. PP.827–830.
13. В.И. Максимов. Магнитные, электрические и тепловые свойства интеркалированного 3d-металлами диселенида титана // Дис. канд. физ.-мат. наук.– Екатеринбург. 2006.
14. N.V. Selezneva, N.V. Baranov, V.G. Pleshchev, N.V. Mushnikov, V.I. Maksimov, Magnetic state and properties of the  $Fe_{0.5}TiSe_2$  intercalation compound // Physics of the Solid State – 2011, vol. 53, №2, pp. 329-336.
15. N V Baranov, E M Sherokalova, N V Selezneva, A V Proshkin, A F Gubkin, L Keller, A S Volegov and E P Proskurina J. Phys.: Condens. Matter 2013, 25, 066004.
16. E. F. Bertaut, Magnetism, New York: Academic, 1963, vol. 3, chapter 4.